

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 814 088 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07H 15/04**, C11D 1/66,  
C11D 1/04

(21) Anmeldenummer: **97109453.7**

(22) Anmeldetag: **11.06.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorität: **19.06.1996 DE 19624345**

(71) Anmelder:  
**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
MANNHEIM/OCHSENFURT  
D-68165 Mannheim (DE)**

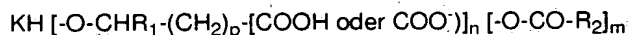
(72) Erfinder:  
• **Ehrhardt, Sonja, Dr.  
64521 Gross-Gerau (DE)**

• **Begli, Alireza Haji, Dr.  
67305 Ramsen (DE)**  
• **Kunz, Markwart, Dr.  
67550 Worms (DE)**

(74) Vertreter:  
**Schrell, Andreas, Dr. et al  
Gleiss & Grosse,  
Patentanwaltskanzlei,  
Maybachstrasse 6 A  
70469 Stuttgart (DE)**

(54) **Acylierte Carboxyalkylsaccharide, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Waschmitteln**

(57) Acylierte Kohlenhydrate mit mindestens einer mit dem Kohlenhydrat veretherten Carboxyalkyl-Gruppe der allgemeinen Formel



in der KH (Kohlenhydrat) ein Monosaccharid, Disaccharid, Trisaccharid oder Polysaccharid ist und,

wenn KH ein Monosaccharid ist,  $n = 1$  bis 4 und  $m = 1$  bis 4 mit  $n + m = 2$  bis 5 ist,

wenn KH ein Disaccharid ist,  $n = 1$  bis 7 und  $m = 1$  bis 7 mit  $n + m = 2$  bis 8 ist,

wenn KH ein Trisaccharid ist,  $n = 1$  bis 10 und  $m = 1$  bis 10 mit  $n + m = 2$  bis 11 ist und

wenn KH ein Polysaccharid ist,  $n = 0,2$  bis 2,8 und  $m = 0,2$  bis 2,8 mit  $n + m = 0,4$  bis 3 (bei Polysaccharid bezogen auf die Monosaccharideinheit des KH) ist und

wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest ist und

$\text{R}_2$  ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest ist und  $p=0$  bis 9 ist.

**EP 0 814 088 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft acylierte Carboxyalkylsaccharide, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Waschmitteln als Komplexierungsmittel und Bleichmittelaktivator.

Waschmittel enthalten im allgemeinen Tenside, Bleichmittel, als sogenannte Builder bezeichnete Gerüststoffe sowie optische Aufheller und Hilfsstoffe. Die Bleichmittel dienen dem Entfärben der zu waschenden Materialien, in dem die unerwünscht färbenden Begleitstoffe durch oxidierende oder reduzierende Chemikalien zerstört werden. Als Bleichmittel wird häufig Natriumperborat verwendet, welches oberhalb von 60°C zunehmend Perhydroxyl-Anionen als Aktivsauerstoff abspaltet und so eine Reihe von Verschmutzungen abbaut. Bei geringeren Temperaturen ist die Bleichwirkung jedoch unzureichend, so daß sogenannte Bleichmittelaktivatoren, wie Tetraacetylenhendiämin eingesetzt werden. Die Aktivatoren werden durch die Bleichmittel perhydrolysiert und setzen dabei bleichaktive Spezies, wie die Persäuren, frei.

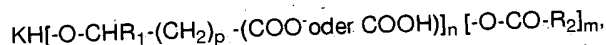
Die Builder dienen als Komplexierungsmittel und eliminieren vorwiegend Calcium- und Magnesiumionen.

Heutzutage wird die Auswahl der als Bleichmittelaktivator und Builder einsetzbaren Waschmittelbestandteile in erheblichem Maße von den Gesichtspunkten des Umweltschutzes und der Energieeinsparung beeinflusst. Daher werden beispielsweise Aktivatoren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, wie Kohlenhydrate, verwendet, die günstigere Nutzungsgrade und eine bessere biologische Verträglichkeit aufweisen. Ebenso sind aus DE 2 149 737 und US-Patent 3,634,392 carboxymethylierte Oligosaccharide bekannt, die als Builder in Waschmitteln verwendet werden.

Die auf der Basis von Kohlenhydraten entwickelten Verbindungen werden jedoch aufgrund ihrer Struktur entweder nur als Komplexierungsmittel beziehungsweise Builder oder nur als Bleichmittelaktivator in Waschmitteln verwendet. Die Waschmittel müssen also für jede der beiden erforderlichen Funktionen eine eigene Substanz enthalten.

Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt also darin, Verbindungen bereitzustellen, die gleichzeitig als (Co-)Builder und Bleichmittelaktivator wirken sowie eine besonders gute Umweltverträglichkeit und hohe Wirkungseffizienz aufweisen.

Die Lösung dieses technischen Problems liegt in der Bereitstellung von acylierten Kohlenhydraten mit mindestens einer mit dem Kohlenhydrat verethernten Carboxyalkyl-Gruppe der folgenden allgemeinen Formel



in der KH (Kohlenhydrat) ein Monosaccharid, Disaccharid, Trisaccharid, Polysaccharid wie Polyglucan, insbesondere Cellulose, Stärke oder Maltodextrine oder Polyfructan, insbesondere Inulin, ist und,

wenn KH ein Monosaccharid ist,  $n = 1$  bis 4 und  $m = 1$  bis 4 mit  $n + m \leq 5$ ;

wenn KH ein Disaccharid ist,  $n = 1$  bis 7 und  $m = 1$  bis 7 mit  $n + m \leq 8$ ;

wenn KH ein Trisaccharid ist,  $n = 1$  bis 10 und  $m = 1$  bis 10 mit  $n + m \leq 11$ ;

wenn KH ein Polysaccharid, wie Polyfructan oder Polyglucan ist,  $n = 0,2$  bis 2,8 und  $m = 0,2$  bis 2,8 (bezogen auf eine Monosaccharideinheit) mit  $n + m \leq 3$  ist, wobei

$\text{R}_1 = \text{H}$  oder ein 1 - 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere Alkyl- oder Acylrest ist und

$\text{R}_2$  ein 1 - 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere Alkyl- oder Acylrest ist und wobei  $p=0-9$  ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen acylierte Kohlenhydrate mit mindestens einer Carboxyalkyl-Gruppe dar, wobei durch die in einer Verbindung realisierte Kombination von Carboxyalkyl-Gruppe und Acyl-Gruppe Verbindungen erhalten werden, die gleichzeitig als Aktivator und (Co-) Builder eine hohe Effektivität, gute Wasserlöslichkeit und ausgezeichnete Umweltverträglichkeit aufweisen. Die mindestens eine Carboxyalkylgruppe  $[-\text{O}-\text{CHR}_1-(\text{CH}_2)_p-(\text{COO}^- \text{ oder } \text{COOH})]$  liegt in Säureform ( $\text{COOH}$ ) oder in Salzform ( $\text{COO}^-$ ) vor und ist über ein Sauerstoffatom mit dem Kohlenhydrat verethernt. Die mindestens eine Carboxygruppe  $[-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_2]$  ist mit dem Kohlenhydrat verestert.

Die Erfindung betrifft also acylierte Kohlenhydrate mit mindestens einer Carboxyalkyl-Gruppe, wobei die Kohlenhydrate aus der Gruppe der Monosaccharide, Disaccharide, Trisaccharide oder Polysaccharide wie Polyfructane, zum Beispiel Inulin oder Polyglucane zum Beispiel Cellulose, Stärke oder Maltodextrine ausgewählt sind sowie deren Verwendung in Waschmitteln als (Co-)Builder mit gleichzeitiger Bleichmittel-aktivierender Wirkung.

In besonders bevorzugter Weise werden als Kohlenhydrate Glucose, Fructose, Saccharose, Palatinose, Maltose, Lactose, Raffinose, Trehalulose, Polyfructane, Inulin, Polyglucane, Cellulose, Stärke, Maltodextrine oder eine Mischung davon verwendet.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden unter Polysacchariden, also insbesondere Polyfructanen, wie Inulin oder Polyglucanen, wie Cellulose oder Stärke, auch abgebaute Polysaccharide, also abgebaute Polyfructane oder Polyglucane verstanden. Abgebaute Polyfructane oder Polyglucane entstehen durch enzymatische oder säure-katalysierte Spaltung der Polyglucane oder Polyfructane und zeichnen sich zum Beispiel durch eine geringere Viskosität und verringerte Kettenlängen aus. Der Abbau der Polyglucane oder Polyfructane wird bis zu einer Viskosität und/oder Kettenlänge des Rohstoffes durchgeführt, die für das zu synthetisierende Derivat erwünscht ist. Die abgebauten

ten Polyfructane oder Polyglucane werden erfindungsgemäß als Ausgangsstoff für die Derivatisierung gemäß der Erfindung bevorzugt.

Die Anzahl der Carboxyalkyl-Gruppen pro Kohlenhydrat, das heißt der Veretherungsgrad DS, beträgt bei Monosacchariden 1 bis 4, bei Disacchariden 1 bis 7 und bei Trisacchariden 1 bis 10. Der Veretherungsgrad DS beträgt bei Polysacchariden 0,2 bis 2,8, hier bezogen auf eine Monosaccharideinheit. In besonders bevorzugter Weise werden Veretherungsgrade von 1 bis 3 bei Di- und Trisacchariden, von 0,2 bis 1,0 bei Polysacchariden sowie um 1 bei Monosacchariden bevorzugt. Die Carboxyalkyl-Gruppe weist bevorzugt 1 bis 11 Kohlenstoffatome auf und ist besonders bevorzugt eine Carboxymethyl- oder Carboxyethylgruppe.

Die Anzahl der Acylgruppen pro Kohlenhydrat, das heißt der Acylierungsgrad, beträgt bei Monosacchariden 1 bis 4, bei Disacchariden 1 bis 7, bei Trisacchariden 1 bis 10. Der Acylierungsgrad beträgt bei Polysacchariden 0,2 bis 2,8, hier bezogen auf eine Monosaccharideinheit. In besonders bevorzugter Weise werden die mindestens eine Carboxyalkyl-Gruppen aufweisenden Kohlenhydrate vollständig acyliert, das heißt, alle nicht veretherten Hydroxygruppen des Kohlenhydrats werden acyliert. In unerwarteter und vorteilhafter Weise werden die Carboxyalkyl-Gruppen dabei nicht verändert. Die Acylgruppen weisen in bevorzugter Weise 2 bis 10 Kohlenstoffatome, in besonders bevorzugter Weise 2 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Insbesondere sieht die Erfindung die Acetylierung der carboxyalkylierten Kohlenhydrate vor.

Carboxyalkylierte Kohlenhydrate können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen durch Veretherung von  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren mit Kohlenhydraten hergestellt werden (US 3 634 392, DE 2 149 737, van Bekkum et al., Carbohydr. Res. 271 (1995), 101). Die carboxyalkylierten Kohlenhydrate können auch hergestellt werden, indem eine Michael-analoge Addition von Kohlenhydraten an beispielsweise Acrylnitril mit anschließender Verseifung der Nitrilgruppe zur Carboxygruppe durchgeführt wird (US 3,068,220; US 3,161,359; AT 369 383). Die Herstellung von CMC (Carboxymethylcellulose) ist beschrieben in C.V. Nikonovich et al. J. Polym. Sci. Symposium Nr. 42, 1625 (1973). Die derartig hergestellten carboxyalkylierten Kohlenhydrate können auf verschiedene Weise acyliert, insbesondere vollständig acyliert werden. Als Acylierungsmittel lassen sich Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride in Gegenwart verschiedener Katalysatoren verwenden. Überraschenderweise bleibt die mindestens eine Carboxyalkyl-Gruppe bei der Acylierung erhalten, so daß die acylierten, insbesondere vollständig acylierten Kohlenhydrate bei gleichzeitig vorhandener, für den Waschvorgang ausreichender Wasserlöslichkeit durch die Acylgruppen in vorteilhafter Weise als Bleichmittelaktivator und Builder eingesetzt werden können.

Als  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren zur Veretherung kommen insbesondere die Chlor- und Bromcarbonsäuren in Betracht. Carboxymethylierungen erfolgen in stark alkalischer, wässriger Lösung bei Temperaturen von 20°C bis 80°C, bevorzugt von 20°C bis 50°C. Als Basen werden anorganische Basen, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingesetzt. Carboxyethylierungen können durch Addition von Kohlenhydraten an Acrylnitril und anschließende Verseifung des Nitrils zur Säure durchgeführt werden. Die Additionsreaktion wird in stark alkalischer Lösung bei Temperaturen von 20°C bis 80°C, bevorzugt von 30°C bis 50°C, durchgeführt. Die erforderliche Alkalität wird durch Zugabe von Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, erreicht. Die Hydrolyse der Nitrilgruppen zur Carboxygruppe erfolgt bevorzugt zweistufig, und zwar wird zunächst durch Hydrolyse mit 30% Wasserstoffperoxid in schwach basischer Lösung bei pH-Werten von 8 bis 9 das Amid gebildet, wobei die Reaktionstemperatur 50°C bis 60°C und die Reaktionszeit 2 bis 4 Stunden beträgt. Die notwendige Alkalität der Lösung wird durch Zugabe von Kalium- oder Natriumhydroxid erreicht. In einer zweiten Stufe wird das Amid bei höheren pH-Werten von 12 bis 14 zur Carbonsäure verseift. Auch hier wird die notwendige Alkalität der Lösung durch Zugabe von Natrium- oder Kaliumhydroxid erreicht. Die Reaktionstemperatur beträgt 20°C bis 50°C, bevorzugt 20°C bis 30°C. Die Reaktionszeit liegt bei maximal 16 Stunden. Der Veretherungsgrad DS wird in beiden Verfahrensweisen durch das Mol-Verhältnis Kohlenhydrat (KH)-OH/Reagenz eingestellt und muß für Trisaccharide bei 1 bis 10, für Disaccharide bei 1 bis 7 und für Monosaccharide bei 1 bis 4 liegen. Bei der Verwendung von Polysacchariden als Kohlenhydrat liegt der Veretherungsgrad DS bei 0,2 bis 2,8, bezogen auf eine Monosaccharideinheit. Der Veretherungsgrad kann entweder durch NMR-spektroskopische oder titrimetrische Methoden bestimmt werden.

Die derartig hergestellten carboxyalkylierten Kohlenhydrate, insbesondere die Mono-, Di- und Trisaccharidderivate, werden mit Carbonsäureanhydriden von Carbonsäuren mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, Kohlenstoffatomen in Gegenwart organischer Basen wie Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin oder anorganischer Basen, wie Natriumacetat oder in Gegenwart von Lewis-Säuren, wie Zinkchlorid, acyliert. Die Acylierung von Polysacchariden wie, vorzugsweise abgebauter, Cellulose oder Stärke mit den genannten Carbonsäureanhydriden wird bevorzugt in Gegenwart von Brönstedt-Säuren wie Schwefelsäure oder Eisessig durchgeführt. Inulinderivate können mit Hilfe von Brönstedt-Säuren oder basischen Katalysatoren acyliert werden. Die Reaktionstemperatur wird in einem Bereich von 0°C bis 70°C eingestellt, und die Reaktionszeit beträgt 3 bis 72 Stunden. Die Acylierung kann auch mit Carbonsäurechloriden von Carbonsäuren mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, Kohlenstoffatomen in Gegenwart organischer Basen, wie Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin bei Temperaturen von 0°C bis 50°C erfolgen, wobei Temperaturen von 0°C bis 20°C bevorzugt werden. Der Acylierungsgrad wird durch das Verhältnis carboxyalkyliertes Kohlenhydrat-OH/Reagenz eingestellt, wobei eine partielle oder vollständige Acylierung der noch vorhandenen OH-Gruppen vorgenommen werden kann.

Die Identifizierung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt spektroskopisch: Die Esterschwingungen können

um 1750, 1250 und 1080  $\text{cm}^{-1}$  und die der Carboxyalkyl-Gruppe um 1710  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden (IR-Spektroskopie). Im Protonen-NMR erscheinen die Signale der CH-CO-O-Gruppe um 2 ppm. Die CO-Signale beider Substituenten erscheinen im  $^{13}\text{C}$ -NMR im Bereich 185 bis 170 ppm.

Die acylierten carboxyalkylierten Kohlenhydrate der vorliegenden Erfindung eignen sich besonders zur Verwendung in Waschmittelformulierungen als Bleichmittelaktivatoren mit Builder-Eigenschaften.

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1 Vollständige Acetylierung von carboxymethylierter Saccharose (DS 2) mit Zinkchlorid als Katalysator

In 24 ml Acetanhydrid wird 1,03 g getrocknetes Zinkchlorid suspendiert; das Gemisch wird auf 0°C abgekühlt und mit 10 g carboxymethylierter Saccharose (DS 2) versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach 60 h unter Zugabe von 30 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach der Extraktion mit Dichlormethan und Trocknen der organischen Phase läßt sich vollständig acetylierte, carboxymethylierte Saccharose (DS 2) in 12,6 g (80% Ausbeute) isolieren.

Beispiel 2 Vollständige Acetylierung von carboxyethylierter Saccharose (DS 2) in Gegenwart von Zinkchlorid

In 24 ml Acetanhydrid wird 1,03 g getrocknetes Zinkchlorid suspendiert; das Gemisch wird bei 0°C mit 10 g carboxyethylierter Saccharose (DS 2) versetzt, langsam auf 30°C erwärmt und nach 72 h mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach Extraktion mit Dichlormethan und Trocknung der organischen Phase wird vollständig acetylierte, carboxymethylierte Saccharose (DS 2) als farbloser Feststoff in 84% Ausbeute (12,7 g) gewonnen.

Beispiel 3 Vollständige Acetylierung von carboxymethylierter Glucose (DS 1) in Gegenwart von Natriumacetat

Das Reaktionsgemisch aus 0,2 g Natriumacetat, 24 ml Acetanhydrid und 2,5 g carboxymethylierter Glucose wird 36 h bei 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung und Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum wird das Rohprodukt in Dichlormethan dispergiert, die organische Phase mit Aktivkohle (Norit SK) gereinigt und eingeeengt. Vollständig acetylierte, carboxymethylierte Glucose (DS 1) wird in 75 % Ausbeute (3,2 g) erhalten.

Beispiel 4 Vollständige Acetylierung von carboxyethylierter Glucose (DS 1) in Gegenwart von Natriumacetat

Das Reaktionsgemisch aus 0,2 g Natriumacetat, 24 ml Acetanhydrid und 2,5 g carboxyethylierter Glucose (DS 1) wird 40 h bei 60°C erhitzt. Man läßt die Reaktionslösung abkühlen und entfernt unter Vakuum das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in Dichlormethan dispergiert, die organische Phase wird mit Aktivkohle gereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die vollständig acetylierte, carboxyethylierte Glucose (DS 1) wird in 75% Ausbeute (3,1 g) erhalten.

Beispiel 5 Partielle Acetylierung von carboxymethylierter Maltose (DS 2) mit Acetylchlorid in Pyridin

Zu einer Lösung von 5 g carboxymethylierter Maltose in 30 ml Pyridin werden bei 0°C 7 ml Acetylchlorid zugetropft, und nach 2 h bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung auf 40 ml Eiswasser gegossen. Die erhaltene Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Aktivkohle aufgereinigt, getrocknet und eingeeengt. Es wird teilweise acetylierte, carboxymethylierte Maltose (DS 2) (6,5 g) isoliert.

Beispiel 6 Partielle Acetylierung von carboxyethylierter Lactose (DS 2) mit Acetylchlorid in Pyridin

Zu einer Lösung von 5 g carboxyethylierter Lactose in 30 ml Pyridin werden bei 0°C 7 ml Acetylchlorid zugetropft, und nach 2 h bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung auf 40 ml Eiswasser gegossen. Die erhaltene Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Aktivkohle aufgereinigt, getrocknet und eingeeengt. Es wird teilweise acetylierte, carboxyethylierte Lactose (DS 2) (5,6 g) erhalten.

Beispiel 7 Vollständige Acylierung von carboxyethylierter Saccharose (DS 2) mit Capronsäurechlorid in Pyridin

Zu einer Lösung von 2 g carboxyethylierter Saccharose (DS 2) in 30 mL Pyridin werden bei 0°C 8,7 mL Capronsäurechlorid zugetropft, und nach 2 h bei dieser Temperatur wird die Reaktionsmischung auf 30 mL Eiswasser gegossen. Die erhaltene Lösung wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit Aktivkohle (Norit SK) aufgereinigt und eingeeengt. Die vollständig acylierte, carboxyethylierte Saccharose (DS 2) wird in 70% (3 g) Ausbeute erhalten.

Beispiel 8 Partielle Acetylierung von Carboxymethylinulin Na-Salz (CMI, DS 1) mit Acetanhydrid/Eisessig.

Zu einer Suspension von 10 g (0,041 mol) CMI in 50 ml Eisessig, versetzt mit 0,3 ml konzentrierter Schwefelsäure werden unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 10 ml Eisessig in 25 ml Acetanhydrid zugetropft und anschließend bei 50°C drei Stunden erwärmt.

Das Produkt wird durch Filtration und anschließendes Neutralwaschen mit Aceton/Wasser als weißer Feststoff isoliert.

Beispiel 9 Partielle Acetylierung von Carboxymethylcellulose Na-Salz (CMC, DS 0,65-0,95) mit Acetanhydrid/Eisessig.

Zu einer Suspension von 10 g CMC (Walocel CRT 30 GA, Wolff Walsrode) in 50 ml Eisessig, versetzt mit 0,3 ml konzentrierter Schwefelsäure werden unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 10 ml Eisessig in 25 ml Acetanhydrid zugetropft und anschließend bei 50°C drei Stunden erwärmt.

Das Produkt wird durch Filtration und anschließendes Neutralwaschen mit Aceton/Wasser als weißer Feststoff isoliert.

Beispiel 10 Partielle Acetylierung von Carboxymethylstärke Na-Salz (CMSt, DS 1) mit Acetanhydrid/Eisessig.

Zu einer Suspension von 10 g CMS in 50 ml Eisessig, versetzt mit 0,3 ml konzentrierter Schwefelsäure, werden unter Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 10 ml Eisessig in 25 ml Acetanhydrid zugetropft und anschließend bei 50°C drei Stunden erwärmt.

Das Produkt wird durch Filtration und anschließendes Neutralwaschen mit Aceton/Wasser als weißer Feststoff isoliert.

Beispiel 11 Aktivatorrest

Zu 1,15 g Natriumperborat in 30 ml 0,1 N Natronlauge werden 0,026 g Ethylendiamintetraessigsäure und der Aktivator (0,08 M) hinzugegeben. Nach 30 min. bei 30°C wird eine 7,5 ml Probe bei 0°C rasch zu 8,75 ml 5% Schwefelsäure getropft. Mit 0,1 N Cer- (IV) - ammoniumsulfatlösung wird die Mischung gegen Ferroin titriert (Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehaltes). Anschließend wird die Lösung mit 10 ml 10% Kaliumiodidlösung versetzt und iodometrisch mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung titriert (Bestimmung des Persäuregehaltes).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I dargestellt.

Peracetatbildung (in Mol %) in Gegenwart von Naperborat in 0,1 n NaOH bei 30°C nach 30 Minuten

Tabelle I

Substanz	Mol %	Substanz	Mol %
CMS (1)-Acetat	20	CEL (2)-Acetat	19
CMS (2)-Acetat	18	CMM (2)-Acetat	18
CES (1)-Acetat	20	CEM (2)-Acetat	17
CES (2)-Acetat	19	CMG (1)-Acetat	21
CML (2)-Acetat	20	CEG (1)-Acetat	20
CMI (1)-Acetat	30	CMSt (1)-Acetat	18
CMC (0,65-0,95)-Acetat	26		
CMS (1)-Acetat: vollständig acetylierte Carboxymethylsaccharose mit DS 1 CMS (2)-Acetat peracetylierte Carboxymethylsaccharose mit DS 2 CES (1)-Acetat vollständig acetylierte Carboxyethylsaccharose mit DS 1 CES (2)-Acetat vollständig acetylierte Carboxyethylsaccharose mit DS 2 CML (2)-Acetat vollständig acetylierte Carboxymethylactose mit DS 2 CEL (2)-Acetat vollständig acetylierte Carboxyethylactose mit DS 2 CMM (2)-Acetat vollständig acetylierte Carboxymethylmaltose mit DS 2 CEM (2)-Acetat vollständig acetylierte Carboxyethylmaltose mit DS 2 CMG (1)-Acetat vollständig acetylierte Carboxymethylglucose mit DS 1 CEG (1)-Acetat vollständig acetylierte Carboxyethylglucose mit DS 1 CMI (1)-Acetat: Partiell acetyliertes Carboxymethylinulin mit DS 1 CMC (0,65-0,95) Partiell acetylierte Carb-Acetat oxymethylcellulose mit DS 0,65-0,95 CMSt (1)-Acetat Partiell acetylierte Carboxymethylstärke mit DS 1			

Die Mol % beziehen sich bei den Polysacchariden (CMI, CMSt, CMC) auf die Monosaccharideinheit.  
 Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen bei 30°C bleichaktive Spezies, die Persäuren, entwickeln.

#### Beispiel 12 Komplexierungseigenschaften der vollständig acylierten carboxyalkylierten Verbindungen

Das Komplexierungsvermögen der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen wurde gegenüber Calcium-Ionen nach Hampshire, einem gängigen Testverfahren zur Bestimmung des Komplexierungsverhaltens von Waschmittelkomponenten gegenüber Calcium-Ionen, ermittelt. Die Reaktionslösung des Aktivatortests, 1,72 g vollständig acetylierte carboxymethylierte Saccharose (DS 1), 0,026 g Ethylendiamintetraessigsäure und 1,15 g Natriumperborat in 30 mL 0,1 N Natronlauge wird nach 30 min bei 30°C mit 10 mL, 2 Gew.-% Natriumcarbonatlösung versetzt, mit 1 N Natronlauge auf pH 11 eingestellt und bis 100 mL aufgefüllt. Anschließend wird mit 0,25 M Calciumacetatlösung bis zur Trübung titriert. Die in Tabelle II dargestellten Untersuchungsergebnisse basieren auf einer Aktivatorkonzentration von 0,08 molarer Lösung.

Tabelle II

Substanz	Ca-Carbonatmenge (mg)
CMS (1)-Acetat	86
CMS (2)-Acetat	98
CES (1)-Acetat	82
CMG (1)-Acetat	41
CMI (1)-Acetat	96
CMC (0,65-0,95)-Acetat	56

Das Beispiel zeigt, daß die bleichmittelaktivierenden Verbindungen gleichzeitig in vorteilhafter Weise als Komplexierungsmittel eingesetzt werden können.

Die folgenden Beispiele 10 und 11 verdeutlichen, daß Kohlenhydrate die nur eine Carboxyalkylgruppe oder nur acyliert sind auch nur entweder die Bleichmittel aktivierende oder nur die komplexierende Eigenschaft aufweisen, die in vorteilhafter Weise in den erfindungsgemäßen Verbindungen gleichzeitig verwirklicht sind.

#### Beispiel 13: Aktivator- und Hampshire-Test mit carboxyethylierter Saccharose

1,15 g Natriumperborat in 30 mL 0,1 N Natronlauge werden nacheinander mit 0,026 g Ethylendiamintetraessigsäure und 1,16 g carboxyethylierter Saccharose (DS 2) versetzt. Nach 30 min. bei 30° C wird von einer 3 mL Probe iodometrisch, wie vorstehend beschrieben, der Persäuregehalt ermittelt. Dieser liegt bei 2 Mol-%.

Aus der gleichen Reaktionslösung wird ebenfalls nach 30 min. bei 30° C von einer 20 mL Probe, wie vorstehend beschrieben, das Calciumbindevermögen nach Hampshire ermittelt. Dieses liegt bei 91 mg Calciumcarbonat/1 g Substanz.

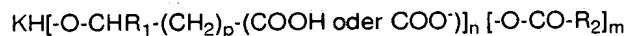
#### Beispiel 14: Aktivator- und Hampshire-Test mit Saccharoseoctaacetat

1,15 g Natriumperborat in 30 mL 0,1 N Natronlauge werden nacheinander mit 0,026 g Ethylendiamintetraessigsäure und 1,63 g Saccharoseoctaacetat versetzt. Nach 30 min. bei 30° C wird von einer 3 mL Probe iodometrisch, wie vorstehend beschrieben, der Persäuregehalt ermittelt. Dieser liegt bei 12 Mol-%.

Aus der gleichen Reaktionslösung wird ebenfalls nach 30 min bei 30° C von einer 20 mL Probe, wie vorstehend beschrieben, das Calciumbindevermögen nach Hampshire ermittelt. Dieses liegt bei 35 mg Calciumcarbonat/1 g Substanz.

#### Patentansprüche

1. Acylierte Kohlenhydrate mit mindestens einer mit dem Kohlenhydrat veretherten Carboxyalkyl-Gruppe der allgemeinen Formel



in der KH (Kohlenhydrat) ein Monosaccharid, Disaccharid, Trisaccharid oder Polysaccharid ist und,

wenn KH ein Monosaccharid ist,  $n = 1$  bis 4 und  $m = 1$  bis 4 mit  $n + m = 2$  bis 5 ist,

wenn KH ein Disaccharid ist,  $n = 1$  bis 7 und  $m = 1$  bis 7 mit  $n + m = 2$  bis 8 ist,

wenn KH ein Trisaccharid ist,  $n = 1$  bis 10 und  $m = 1$  bis 10 mit  $n + m = 2$  bis 11 ist und

wenn KH ein Polysaccharid ist,  $n = 0,2$  bis 2,8 und  $m = 0,2$  bis 2,8 mit  $n + m = 0,4$  bis 3 (bei Polysaccharid bezogen auf die Monosaccharideinheit des KH) ist und

wobei  $R_1 = \text{H}$  oder ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest, ist und

$R_2$  ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest ist und  $p=0$  bis 9 ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat (KH) Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose, Palatinose, Raffinose, Lactose, Trehalulose, ein Polyfructan, insbesondere Inulin, oder ein Polyglucan, insbesondere Cellulose, Stärke oder Maltodextrine ist.
3. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenn das Kohlenhydrat (KH) ein Monosaccharid ist,  $n = 1$  ist, wenn KH ein Di- oder Trisaccharid ist,  $n = 1$  bis 3 ist und wenn KH ein Polysaccharid ist,  $n = 0,2$  bis 1 ist.
4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat (KH) vollständig acyliert, insbesondere vollständig acetyliert, ist.
5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß  $R_1$  gleich H mit  $p = 0$  oder  $p = 1$  ist.

6. Verfahren zur Herstellung acylierter, mindestens eine Carboxyalkyl-Gruppe aufweisender Kohlenhydrate, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei carboxyalkylierte Kohlenhydrate mit Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurechloriden in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt werden.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kohlenhydrat (KH) ein Mono-, Di-, Trisaccharid oder Polysaccharid ist, die Carboxyalkyl-Gruppe eine Carboxymethyl- oder Carboxyethylgruppe ist und wobei Carbonsäureanhydride oder -chloride von C2 bis C10, vorzugsweise C2 bis C6 Carbonsäuren verwendet werden.

10 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Natriumacetat, Zinkchlorid oder eine Brönstedt-Säure ist.

15 9. Verwendung von acylierten, mindestens eine Carboxyalkyl-Gruppe aufweisenden Kohlenhydraten, insbesondere nach den Patentansprüchen 1 bis 5 in Waschmitteln als Komplexierungsmittel mit gleichzeitiger bleichmittelaktiver Wirkung.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 814 088 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
14.10.1998 Patentblatt 1998/42

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C07H 15/04, C11D 1/66,  
C11D 1/04

(43) Veröffentlichungstag A2:  
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(21) Anmeldenummer: 97109453.7

(22) Anmeldetag: 11.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 19.06.1996 DE 19624345

(71) Anmelder:  
SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
MANNHEIM/OCHSENFURT  
D-68165 Mannheim (DE)

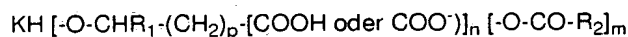
(72) Erfinder:  
• Ehrhardt, Sonja, Dr.  
64521 Gross-Gerau (DE)

• Begli, Alireza Haji, Dr.  
67305 Ramsen (DE)  
• Kunz, Markwart, Dr.  
67550 Worms (DE)

(74) Vertreter:  
Schrell, Andreas, Dr. et al  
Gleiss & Grosse,  
Patentanwaltskanzlei,  
Maybachstrasse 6 A  
70469 Stuttgart (DE)

(54) **Acylierte Carboxyalkylsaccharide, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung in Waschmitteln**

(57) Acylierte Kohlenhydrate mit mindestens einer mit dem Kohlenhydrat verethernten Carboxyalkyl-Gruppe der allgemeinen Formel



in der KH (Kohlenhydrat) ein Monosaccharid, Disaccharid, Trisaccharid oder Polysaccharid ist und,

wenn KH ein Monosaccharid ist,  $n = 1$  bis 4 und  $m = 1$  bis 4 mit  $n + m = 2$  bis 5 ist,

wenn KH ein Disaccharid ist,  $n = 1$  bis 7 und  $m = 1$  bis 7 mit  $n + m = 2$  bis 8 ist,

wenn KH ein Trisaccharid ist,  $n = 1$  bis 10 und  $m = 1$  bis 10 mit  $n + m = 2$  bis 11 ist und

wenn KH ein Polysaccharid ist,  $n = 0,2$  bis 2,8 und  $m = 0,2$  bis 2,8 mit  $n + m = 0,4$  bis 3 (bei Polysaccharid bezogen auf die Monosaccharideinheit des KH) ist und

wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest ist und

$\text{R}_2$  ein 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisender Rest, insbesondere ein Alkyl- oder Acylrest ist und  $p=0$  bis 9 ist.

EP 0 814 088 A3



Eur päisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 10 9453

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	B. DEAN ET AL. : "Synthesis of multivalent beta-lactosyl cluster as potential tumor metastasis inhibitors" CARBOHYDRATE RESEARCH, Nr. 245, 1993, Seiten 175-192, XP002073665 Compounds 19 and 20 * Seite 177, Absatz 4 - Seite 178 *	1-8	C07H15/04 C11D1/66 C11D1/04
X	W. BINDER AND W. SCHMID: " Synthesis of a symmetric multivalent molecule containing four carbohydrate substituents" MONATSHFTE FÜR CHEMIE, Bd. 126, - 1995 Seiten 923-931, XP002073666 *compound 15*	1-4	
D,A	US 3 634 392 A (LYNESS WARREN I ET AL) 11. Januar 1972 *Ganzes Dokument.*	1,6,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07H C11D C08B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		12. August 1998	
		Prüfer	
		Riolo, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04/003)